

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 juillet 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/51018 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

A61K 7/043, 7/027, 7/031, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR00/03588

(22) Date de dépôt international :

19 décembre 2000 (19.12.2000)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/00463 14 janvier 2000 (14.01.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BIVER,
Claudine [FR/FR]; 34, rue Salvador Allende, F-92000
Nanterre (FR). LEIBLER, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue
de Lamballe, F-75016 Paris (FR). DOMINGUES DOS
SANTOS, Fabrice [FR/FR]; 16, rue de Chateaudun,
F-75009 Paris (FR). DRUJON, Xavier [FR/FR]; Chemin
de Rebenacq, F-64290 Bosdarros (FR).

(74) Mandataire : SARRAF, Tarek; Atofina. Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING AQUEOUS POLYMERIC DISPERSIONS, FILM-FORMING IN THE
ABSENCE OF ORGANIC SOLVENT

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES, FILMO-
GENES EN L'ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE

(57) Abstract: The invention concerns cosmetic compositions containing at least an aqueous film-forming polymer dispersion at room temperature without co-solvent, or plasticizing agent. Said dispersions free of organic solvent dry fast and produce homogeneous, bright, non-sticky and abrasion-resistant films. Said dispersions consist of structured polymer particles having one or more domains with soft character ($T_g < 20^\circ\text{C}$) and one or more domains with hard character ($T_g > 40^\circ\text{C}$). The invention also concerns the uses of said dispersions in cosmetic compositions, such as nail varnish, mascara or lipsticks.

(57) Abrégé : L'invention décrit des compositions cosmétiques contenant au moins une dispersion aqueuse de polymère filmogène à température ambiante sans co-solvant, ni plastifiant. Ces dispersions sans solvant organique sèchent rapidement et donnent des films homogènes, brillants, non collants et résistants à l'abrasion. Ces dispersions sont constituées de particules de polymère structurées ayant un ou des domaines à caractère mou ($T_g < 20^\circ\text{C}$) et un ou des domaines à caractère dur ($T_g > 40^\circ\text{C}$). L'invention décrit aussi les applications de ces dispersions dans des compositions cosmétiques, tels que des vernis à ongles, des mascaras ou des rouges à lèvres.

WO 01/51018 A2

COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES, FILMOGENES EN L'ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE

5 L'invention se rapporte au domaine des dispersions aqueuses de polymères utilisées dans des compositions cosmétiques. Elle concerne en particulier les dispersions aqueuses de polymère filmogène sans solvant de coalescence et leur utilisation dans des formulations pour maquillage telles que des vernis à ongles, des bases pour vernis à ongles, des mascaras ou des
10 rouges à lèvres. Elle concerne également l'utilisation de ces dispersions aqueuses filmogènes dans des formulations pour le soin des cheveux, par exemple pour des gels ou des mousses coiffants.

Les vernis à ongles traditionnels, notamment les vernis à ongles à base de nitrocelluloses, contiennent des quantités importantes de solvants, diluants
15 ou plastifiants organiques. Or la présence de solvants dans les vernis à ongles et dans les formulations cosmétiques, en général, présente des risques potentiels de toxicité et d'inflammabilité tant lors de la fabrication ou de l'application des formulations que lors du contact avec la peau ou les tissus vivants.

20 Des vernis à ongles aqueux exempts de solvant ou n'en contenant que de faibles quantités, de l'ordre de quelques %, semblent appelés à un développement certain.

La plupart des vernis à ongles aqueux décrits dans l'art antérieur contiennent comme substance filmogène des copolymères en solution dans
25 l'eau ou dispersés sous la forme d'un latex. Les copolymères les plus utilisés sont obtenus par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, acryliques et/ou styréniques.

Le brevet US 4,158,053 décrit par exemple des formulations de vernis à ongles comportant un copolymère de monomères acryliques et/ou
30 styréniques dont la température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre -10°C et 50°C. Les propriétés des vernis obtenus ne sont pas entièrement satisfaisantes. Si les copolymères utilisés ont une T_g inférieure à la

température de l'ongle, les vernis présentent du collant superficiel. Si leur Tg est supérieure à la température de l'ongle, il est nécessaire d'incorporer des plastifiants dans la formulation pour obtenir une bonne filmification après application.

5 EP 679384 et JP 09071512 décrivent également des compositions aqueuses pour vernis à ongles comportant des polymères filmogènes en présence de teneurs importantes en plastifiants.

 Une propriété importante recherchée pour les vernis à ongles est l'impression de sec au toucher en moins de 10 minutes après application. Or
10 les plastifiants présents dans les vernis à ongles ont souvent des températures d'ébullition élevées. Ils s'évaporent donc lentement et les vernis restent collant longtemps.

 Plusieurs voies sont travaillées actuellement pour limiter l'utilisation de co-solvants ou de plastifiants dans les formulations aqueuses. La première voie
15 consiste à mélanger deux latex de Tg différentes, l'un possédant une Tg inférieure à la température ambiante et, l'autre, possédant une Tg supérieure à la température ambiante. Cette voie est décrite, par exemple, dans JP 06298624, JP 11209244 et FR 2718350 pour des compositions pour vernis à ongles et dans EP 909157 pour des compositions cosmétiques pour le soin
20 des cheveux ou le maquillage des yeux. Après séchage de telles compositions, on observe souvent une baisse de brillance des films liée à l'incompatibilité entre les différents constituants du mélange ainsi qu'une faible résistance à l'eau qui se traduit par un blanchiment des films. La deuxième voie, décrite par exemple dans US 5922334, consiste à utiliser une dispersion de polymère
25 comportant au moins une phase interne de Tg supérieure à 30°C et au moins une phase externe de Tg comprise entre -15°C et 35°C. Pour obtenir des propriétés correctes avec ces dispersions, il est néanmoins recommandé d'utiliser des teneurs de l'ordre de 15 à 25 % d'agents de coalescence, tels que des alkyl glycols qui s'évaporent lentement.

30 Les solutions connues actuellement ne sont donc pas entièrement satisfaisantes dans la mesure où les compositions aqueuses proposées contiennent toujours des quantités non négligeables de co-solvant ou de

plastifiants qui, d'une part, sont toxiques et, d'autre part, entraînent un séchage lent des vernis après application.

Le problème restant à résoudre est donc la préparation d'une composition cosmétique contenant peu ou pas de solvant, séchant rapidement et conduisant à un film dur, non collant, résistant à l'abrasion et pouvant s'enlever facilement.

La demanderesse a trouvé que l'utilisation dans une formulation cosmétique de dispersions aqueuses de particules de polymère comportant au moins une phase interne formée par un polymère à caractère mou de température de transition vitreuse inférieure à 20°C, et au moins une phase externe formée par un polymère à caractère dur de température de transition vitreuse supérieure à 40°C permet d'obtenir des vernis avec peu ou pas de solvant, facilement applicables, notamment sur les ongles. Ces vernis sèchent en moins de dix minutes et conduisent à des films homogènes, brillants, non collants et ayant une bonne résistance à l'abrasion. En fonction de la composition chimique des particules, ces vernis peuvent se peler ou s'éliminer facilement avec un dissolvant classique tel que l'acétone.

L'objet de la présente invention est donc une composition cosmétique, en particulier une composition pour vernis à ongles, qui contient de telles dispersions aqueuses de polymères et les additifs cosmétiques connus de l'homme du métier, tels que des agents anti-mousse, des agents mouillants, des épaississants, des colorants, des charges, des parfums, etc... Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être utilisées en tant que base pour vernis, en tant que vernis incolore ou teinté, et/ou en tant que base de soins pour les ongles, de soin et/ou d'hygiène pour la peau, de soin de lavage et conditionnement pour les cheveux. Elles peuvent être également utilisées pour l'obtention d'un film que l'on peut peler.

L'utilisation selon l'invention de ces dispersions aqueuses de polymère dans des formulations cosmétiques devrait permettre de réduire, voire d'éliminer, l'utilisation des co-solvants et des plastifiants, d'où l'obtention directe de produits cosmétiques moins inflammables, moins toxiques et séchant rapidement. L'utilisation des compositions permettant l'obtention de films

pelables selon l'invention limite également l'utilisation des solvants tels que ceux présents dans les dissolvants classiques

Les formulations cosmétiques selon l'invention, notamment les vernis à ongles, contiennent au moins une dispersion aqueuse de particules multiphasiques de polymères, chaque particule comprenant au moins deux phases distinctes :

- une première phase interne formée par un polymère P1 à caractère mou ayant une température de transition vitreuse (Tg1) inférieure à 20°C, et
- 10 - une deuxième phase externe formée par un polymère P2 à caractère dur ayant une température de transition vitreuse (Tg2) supérieure à 40°C.

De préférence, les particules sont biphasiques et possèdent une structure cœur/écorce.

15 De préférence, le cœur contient le polymère P1 et l'écorce contient le polymère P2.

De préférence, également, le polymère P1 a une Tg1 inférieure à 5°C et le polymère P2 a une Tg2 supérieure à 60°C.

Le polymère P1 est plus hydrophobe que le polymère P2, le polymère 20 P2 comprenant au moins 50 % en poids de monomères hydrophobes.

De manière générale, le caractère hydrophobe d'un polymère est sa non solubilité dans l'eau ou bien son absence d'affinité vis-à-vis de l'eau. Selon l'invention, le caractère hydrophobe d'un polymère peut être défini à l'aide du paramètre de solubilité δ décrit dans « Properties of polymers » de D.W. Van Krevelen, 1990, 3^{ème} édition, p.200. Ce paramètre permet de classer les 25 différents polymères selon leur affinité vis-à-vis de l'eau. Selon l'invention, un polymère est hydrophobe si son δ est inférieur à 26. De plus, si δ_1 d'un polymère 1 est inférieur à δ_2 d'un polymère 2, alors 1 est plus hydrophobe que 2.

30 Avantageusement, les polymères P1 et P2 des dispersions aqueuses selon l'invention contiennent :

- de 90 à 100 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) constitué par les alkyl(C₁-C₁₆) esters de l'acide (méth)acrylique tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, les hydroxy-alkyles esters de l'acide (méth)acrylique, les esters vinyliques des acides carboxyliques linéaires ou ramifiés tels que l'acétate de vinyle et le stéarate de vinyle, le styrène, les alkylstyrènes tels que le méthyl-styrène, les haloalkylstyrènes tels que le chlorométhylstyrène, le (méth)acrylamide, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, les acides (méth)acryliques et leurs dérivés tels que les anhydrides, les monomères comportant des fonctions acides ou basiques tels que l'acide itaconique, l'acide maléique, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques silanés tels que le méthacryloxypropyl triéthoxy ou triisopropoxysilane, les monomères contenant des groupes acétoacétoxy, tel que l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate et
- de 0 à 10 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (II) constitué par les esters allyliques d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques, tels que l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle et le maléate ou phthalate de diallyle, les diènes conjugués tels que le butadiène et l'isoprène, les poly(méth)acrylates de polyol tels que le diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de triéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,3 ou 1,4 butylèneglycol, le diacrylate de 1,4 butanediol et le tétraacrylate de pentaérythritol, le triméthylolpropane triacrylate, les polyvinyl benzènes tels que le divinylbenzène ou le trivinylbenzène et les dérivés polyallyliques tels que le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle et le trimésate de triallyle.

Par (méth)acrylate ou (méth)acrylique, on signifie respectivement soit acrylate ou méthacrylate, soit acrylique ou méthacrylique.

Les monomères du groupe (II) agissent comme agents de réticulation dans les polymères P1 et P2.

En général, le polymère P1 à caractère mou est constitué majoritairement de motifs provenant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylate ou méthacrylate de butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle ou d'éthyl-2 hexyle, le styrène, cependant que le polymère P2 à caractère dur est généralement majoritairement constitué de motifs provenant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le styrène, le chlorure de vinyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'hydroxyéthyl acrylate ou méthacrylate.

Dans le cas d'une structure cœur/écorce, de préférence seul le cœur est réticulé, les monomères réticulants préférés étant le diacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol et le triméthylolpropane triacrylate et la teneur en monomères réticulants étant comprise entre 0 et 10 % en poids, par rapport au poids total des particules.

Le polymère P2 dur peut être greffé directement sur le polymère P1 ou par l'introduction sur ce dernier de restes de motifs monomères. Ces restes de motifs monomères sont obtenus par l'incorporation dans le polymère P1 mou, de monomères greffants choisis soit parmi les diènes conjugués, les restes de motifs monomères résultant de l'incorporation partielle en 1,2 du diène lors de la polymérisation, soit parmi les esters allyliques d'acides carboxyliques ou dicarboxyliques, β -insaturés, qui possèdent deux fonctions copolymérisables de réactivités différentes.

Les monomères greffants préférés selon l'invention sont le butadiène, le méthacrylate d'allyle et le diallyle maléate.

Les polymères P1 et P2 selon l'invention, peuvent être préparés par polymérisation en émulsion en au moins deux étapes, comme décrit ci-après, à partir des monomères choisis dans le groupe (I) et éventuellement le groupe (II) ci-dessus.

La sélection des monomères tant pour le polymère P1 mou que pour le polymère P2 dur, est conditionnée par les propriétés que l'on souhaite conférer aux polymères en question et, plus particulièrement, aux compositions cosmétiques selon l'invention. Dans le cas des vernis à ongles, on peut citer
5 comme propriétés importantes :

- l'aptitude à filmifier et la résistance au frottement qui dépendent des températures de transition vitreuse des polymères P1 et P2,
- l'adhérence sur les ongles qui dépend de la nature des monomères présents dans le polymère P2 et de la teneur en tensioactif de la
10 dispersion,
- la tenue à l'eau qui dépend de l'hydrophobie des monomères et de la teneur en tensioactif de la dispersion.

Cet ensemble de propriétés conditionne également la possibilité d'éliminer facilement le film de vernis déposé sur l'ongle par un simple pelage.

15 La demanderesse a notamment trouvé que tous les couples de polymères (P1, P2) ne conviennent pas pour obtenir des vernis résistants à l'abrasion. La résistance à l'abrasion n'est obtenue que lorsque les films, formés par évaporation de la dispersion aqueuse de polymères filmogènes, possèdent un module élastique et une contrainte nominale au seuil de
20 déformation supérieurs respectivement à 60 MPa et 2,5 Mpa mesurés selon le test décrit plus loin.

Ces dispersions aqueuses de particules multiphasiques de polymère présentent la consistance et l'aspect d'un latex. La teneur en matière sèche dans ces dispersions est généralement comprise entre 10 et 50 % en poids, de
25 préférence entre 20 et 45 %. Ces dispersions peuvent être directement employées seules ou en mélanges pour réaliser les compositions cosmétiques selon l'invention. L'homme du métier sait faire de telles compositions cosmétiques. On indique ci-après quelques exemples d'additifs pouvant être introduits seuls ou en mélanges dans les compositions selon l'invention :

- 30 - Un agent anti-mousse, à une teneur de préférence comprise entre 0,01 % et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple une silicone ou un dérivé de silicone.

- Un agent mouillant non ionique ou anionique, ou un agent de tension de film, pour notamment favoriser l'application, puis la formation et la tension du film sur l'ongle. On utilise de préférence entre 0,01 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un tel agent, en général un polyéther modifié.
5
- Un agent épaississant, à une teneur de préférence comprise entre 0,01 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple choisi parmi la cellulose et ses dérivés, les silicates, les argiles et les polymères synthétiques associatifs tels que les copolymères acryliques, les polymères de type polyuréthane ou les polyéther-polyol par exemple.
10
- Un agent conservateur pour éviter le développement de micro-organismes. On utilise de préférence entre 0,01 % et 2 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un tel agent, en général choisi parmi les dérivés de type imidazolidinyl-urée et les dérivés de type parabens, comme les alkylparahydroxybenzoates.
15
- Un pigment organique ou inorganique, coloré ou blanc, tel que ceux habituellement utilisés dans les vernis à ongles, à une teneur de préférence comprise entre 0,1 % et 5 % en poids du poids total de la composition, si l'on souhaite un vernis à ongles coloré.
20
- Un régulateur de pH tel que les amines, les hydroxydes alcalins, l'hydroxyde d'ammonium ou une combinaison de ces additifs.

La quantité de dispersions aqueuses de polymère filmogène contenue dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 10 % et 95 % en poids, de préférence entre 40 % et 90 %. La teneur en matière active totale dans ces compositions pour vernis à ongles est typiquement comprise entre 10 et 60 % en poids, et de préférence entre 20 et 50 %.

25

Une dispersion aqueuse convenant pour la réalisation de compositions cosmétiques selon l'invention est une dispersion aqueuse ne contenant ni co-solvant, ni plastifiant, filmifiant par évaporation à une température inférieure à 40°C et de préférence proche de 25°C, la dispersion aqueuse selon l'invention

30

étant constituée de particules de polymères hydrophobes structurés en cœur/écorce, et contenant de :

- 70 à 90 % en poids d'au moins un polymère P1 à caractère mou, ayant une Tg inférieure à 20°C formant le cœur, et de
- 5 - 10 à 30 % en poids d'au moins un polymère P2 à caractère dur, ayant une Tg supérieure à 40°C formant l'écorce.
- De préférence, le cœur a une Tg1 inférieure à 5°C et l'écorce une Tg2 supérieure à 60°C. De plus, le cœur est généralement plus hydrophobe que l'écorce.

10 De manière générale, les dispersions aqueuses de l'invention sont préparés par polymérisation en émulsion d'un mélange de monomères constitués :

- de 90 à 100 % en poids d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) et
- 15 - de 0 à 10 % en poids d'au moins un monomère choisi dans le groupe (II).

Ces dispersions aqueuses sont préparées par polymérisation en émulsion en au moins deux étapes selon les techniques de polymérisation bien connues de l'homme du métier.

20 La composition du mélange de monomères à polymériser à chaque étape dépend des propriétés qu'on souhaite donner aux polymères formés (Tg), et aux compositions cosmétiques les contenant (filmification, adhérence sur l'ongle, résistance à l'abrasion, tenue à l'eau).

 Selon l'invention, on prépare dans une première étape le polymère P1 à
25 caractère mou et à Tg1 inférieure à 20°C constituant le cœur des particules, ensuite on procède à la préparation du polymère P2 à Tg2 supérieure à 40°C constituant l'écorce à caractère dur.

 On notera que lorsque le mélange de monomères à polymériser pour former le cœur est plus hydrophobe que celui à polymériser pour former
30 l'écorce, il est plus facile d'obtenir des particules bien structurées.

 Pour chaque étape, la réaction de polymérisation est préférentiellement conduite sous atmosphère inerte en présence d'amorceurs radicalaires. Le

système d'amorçage utilisé peut être un système oxydo-réducteur, un système thermique ou peroxydique tel que l'hydroperoxyde de tertio-butyle/bisulfate de sodium ou le di-isopropyl benzène, le persulfate de sodium ou de potassium, les quantités utilisées étant comprises entre 0,2 et 1 % en poids par rapport à la masse totale des monomères, préférentiellement entre 0,25 et 0,5 % en poids.

La réaction de polymérisation en émulsion selon l'invention est menée à une température comprise entre 25 et 150°C et est fonction de la nature du système d'amorçage utilisé.

La préparation des dispersions selon l'invention est effectuée de préférence selon un procédé de type semi-continu permettant de limiter les dérives des compositions qui sont fonction des différences de réactivité des différents monomères. L'introduction des monomères soit purs, soit sous forme d'une préémulsion avec une partie de l'eau et des tensio-actifs, est ainsi généralement réalisée sur une période de temps de 3 heures 30 à 5 heures. Il est également utile, bien que non indispensable d'effectuer un ensemencement de 1 à 15 % des monomères. Les systèmes émulsifiants utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion sont choisis dans la gamme des émulsifiants possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée. Les systèmes préférés sont constitués par l'association d'un tensio-actif anionique, tel que le laurylsulfate de sodium, les nonylphénols sulfates éthoxylés, en particulier à 20-25 moles d'oxyde d'éthylène, le benzène dodécylsulfonate et les alcools gras éthoxylés, en particulier à 10-40 moles d'oxyde d'éthylène et les alcools gras éthoxylés.

La préparation des compositions cosmétiques selon l'invention est réalisée en ajoutant sous agitation les différents additifs désirés dans la dispersion du polymère filmogène considéré, ou l'inverse en ajoutant la dispersion du polymère filmogène dans une base aqueuse contenant ces additifs. La viscosité et le pH de la composition peuvent être ajustés en dernière étape si nécessaire. L'application des compositions selon l'invention peut être réalisée, en utilisant des techniques connues de l'homme de l'art, par exemple, au pinceau, au pochoir, etc...

Ces compositions appliquées sur un substrat sèchent à température ambiante sans intervention de co-solvant, ni de plastifiant, et donne après séchage un film continu, sans collant superficiel et ayant une bonne tenue mécanique, notamment une bonne résistance à l'abrasion. Certaines de ces compositions donnent un film qui peut se peler facilement. Lorsque ces compositions sont des vernis à ongles, en particulier des bases pour vernis, on peut les appliquer directement sur l'ongle et les recouvrir ensuite d'un vernis conventionnel. On peut alors peler simultanément la base et le vernis conventionnel. On peut également appliquer les compositions selon l'invention sur un vernis conventionnel. Dans ce cas on ne peut pas peler l'ensemble.

Pour obtenir un effet particulier, il peut être avantageux d'ajouter aux compositions selon l'invention certains additifs tels que des filtres anti-UV, des parfums, des agents antistatiques ainsi que de l'eau si l'on veut diluer la composition.

Pour obtenir une bonne fixation des polymères selon l'invention sur les substrats sur lesquels ils sont appliqués, sur les ongles par exemple, il peut être également avantageux de les associer avec d'autres adjuvants, telles que des résines de fixation susceptibles de favoriser l'adhésion sur le substrat.

Les performances des compositions cosmétiques selon l'invention sont mesurées après application au moyen de tests classiques pour l'homme du métier.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemples

-Test de traction :

Le module élastique et la contrainte au seuil ont été déterminés à partir d'expériences de traction menées, à température ambiante, avec une machine de traction Inström, modèle 5564, équipée d'un capteur de force de 10 N de gamme de précision +/- 2%. Ces expériences de traction ont été réalisées sur des éprouvettes rectangulaires de largeur 5 mm et d'épaisseur voisine de 250 µm, découpées à l'emporte de pièce dans les films obtenus par évaporation dans un moule de TEFLON de la dispersion du polymère filmogène. Ces éprouvettes sont stockées à 23°C et 50% d'humidité relative pendant 7 jours

avant les mesures. La distance initiale entre les mors qui maintiennent l'éprouvette est de typiquement 25 mm. La vitesse de traction utilisée est de 10 mm/mn ce qui correspond à une vitesse de déformation de $6,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5 -Les abréviations suivantes sont utilisées dans les exemples :

MAM : méthacrylate de méthyle

ABu : acrylate de n-butyle

AM : acide méthacrylique

AE : acrylate d'éthyle

10 HEMA : hydroxyéthyle méthacrylate

BDA : diacrylate de butanediol-1,4

MDA : maléate de diallyle

Exemple 1 : préparation d'un latex selon l'invention

15 On opère en deux étapes dans un réacteur de 5 litres équipé d'un agitateur, d'une prise de température et d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température.

1^{ère} étape : Dans ce réacteur, maintenu à température ambiante, et sous agitation, on introduit après avoir effectué un dégazage à l'azote, 1480 g d'eau déminéralisée et 5 g de phosphate disodique, puis on dissout dans ce milieu 208 g d'une solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium à 3,84% en poids, à titre d'agent émulsifiant, et 4,3 g de persulfate de potassium dissous dans 97,7 g d'eau.

20

 On porte ensuite la température du contenu du réacteur à 80°C et on ajoute alors en continu audit contenu un mélange composé de 722 g d'acrylate de n-butyle, 309,4 g de méthacrylate de méthyle et 10,9 g de diacrylate de butanediol-1,4 sur une durée de une heure. Parallèlement, on ajoute audit contenu 0,96 g de bisulfite de sodium dissous dans 34 g d'eau sur une durée de une heure. A la fin de l'addition des monomères et de la solution de bisulfite de sodium on maintient le réacteur à 80 °C sous agitation pendant 30 minutes.

25

30

 On ajoute dans le réacteur maintenu à 80°C un mélange constitué de 26,5 g d'acrylate de n-butyle et 5,7 g de maléate de diallyle et 4,7 g d'une

solution aqueuse de bisulfite de sodium à 4,47% en poids. Ensuite, on ajoute audit milieu réactionnel, en 30 minutes, un mélange de 66,05 g de méthacrylate de méthyle et de 0,28 g de persulfate de potassium dissous dans 6,37 g d'eau. On maintient la température à 80°C pendant une heure. On obtient le cœur mou des particules de latex avec une conversion de 98,4%, déterminée par gravimétrie.

2^{ème} étape : Au milieu réactionnel précédemment obtenu, maintenu à 80°C, on ajoute sous agitation, 1 g de sulfoxyate formaldéhyde de sodium dans 4,2 g d'eau. On ajoute ensuite sur une période d'une heure un mélange de 182,5 g de méthacrylate de méthyle, de 15,9 g d'acide méthacrylique et de 75 g d'eau, d'une part, et 0,86 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans 260 g d'eau, d'autre part.

Le contenu du réacteur est maintenu à 80°C pendant 30 minutes après la fin de l'addition de méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et de l'hydroperoxyde de tertiobutyle et on ajoute audit contenu 0,5 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,21 g de bisulfite de sodium dans 10 g d'eau.

Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur est refroidi à température ambiante.

On obtient avec une conversion de 99 % un latex du copolymère greffé, dont le diamètre des particules (moyenne en poids déterminée par diffusion de lumière) est de 85,3 nm et l'extrait sec de 38,1 %. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2 Tg, l'une située à -10°C, l'autre à 108°C. L'étude des propriétés mécaniques des films préparés par évaporation de la dispersion obtenue montre que ces films possèdent un module élastique et une contrainte au seuil de déformation de respectivement 102 MPa et 2,7 MPa.

Exemples 2 à 5 : préparation de latex selon l'invention

Des dispersions de particules multiphasiques de polymère ont été réalisées selon la méthode décrite dans l'exemple 1. Les quantités de

monomères et autres additifs de synthèse introduits lors de la première étape sont identiques à celles de l'exemple 1. Les teneurs en monomères introduits dans la deuxième étape ont été modifiées comme indiqué dans le tableau 1 ci-après :

5

Tableau 1

Exemple	Monomères introduits dans le réacteur (% en poids rapportés au poids total des monomères dans les particules)	
	En première étape	En deuxième étape
2	28 MAM/ 55,9 ABu/ 0,81 BDA/ 0,43 MDA	14,8 MAM
3	28 MAM/ 55,9 ABu/ 0,81 BDA/ 0,43 MDA	13,6 MAM/ 1,19 AE
4	27,5 MAM/ 54,8 ABu/ 0,80 BDA/ 0,42 MDA	14,5 MAM/ 2,0 AM
5	27,9 MAM/ 55,6 ABu/ 0,81 BDA/ 0,42 MDA	14,8 MAM/ 0,46 HEMA

10 Dans le but de bien mettre en évidence l'influence de la composition chimique des particules sur les propriétés des compositions pour vernis à ongles préparées selon l'invention, les exemples comparatifs suivants ont été réalisés.

15 Exemple 6 : exemple comparatif

Dans cet exemple, on réalise la synthèse d'une dispersion de particules multiphasiques de polymère qui lorsqu'elle est introduite comme seule dispersion filmogène dans une composition pour vernis à ongles, conduit à un vernis qui ne résiste pas à l'abrasion. La synthèse de cette dispersion est
20 réalisée en deux étapes.

1^{ère} étape : Dans le réacteur, maintenu à température ambiante, et sous agitation, on introduit après avoir effectué un dégazage à l'azote, 1600 g d'eau déminéralisée et 4,8 g de phosphate disodique, puis on dissout dans ce milieu 200 g d'une solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium à 20 % en poids, à titre d'agent émulsifiant, et 0,925 g de bisulfite de sodium dissous dans 34 g d'eau.

On porte ensuite la température du contenu du réacteur à 57°C et on ajoute alors audit contenu un mélange composé de 991,8 g d'acrylate de n-butyle et 9,2 g de diacrylate de butanediol-1,4. On amène la température du réacteur à 66°C et on ajoute au milieu réactionnel 1,3 g de persulfate de potassium dissous dans 11,2 g d'eau.

Après une élévation de température jusqu'à 80°C, on maintient le contenu du réacteur à cette température pendant 2 heures.

On ajoute dans le réacteur maintenu à 80°C un mélange constitué de 98,9 g d'acrylate de n-butyle et de 5,48 g de maléate de diallyle puis 0,15 g de persulfate de potassium dissous dans 3,05 g d'eau. On maintient la température à 80°C pendant une heure. On obtient le cœur mou des particules de latex avec une conversion de 98,4 %.

2^{ème} étape : Au milieu réactionnel précédemment obtenu, maintenu à 80°C, on ajoute sous agitation, 1 g de sulfoxylate formaldéhyde de sodium dans 4 g d'eau. On ajoute ensuite, sur une période de une heure, un mélange de 272,9 g de méthacrylate de méthyle et de 45 g d'eau puis on ajoute 0,825 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle dans 269 g d'eau.

Le contenu du réacteur est maintenu à 80°C pendant 1 heure et demi après le début de l'addition de méthacrylate de méthyle. On ajoute alors, audit contenu, 0,5 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,18 g de bisulfite de sodium dissous dans respectivement 15,35 g et 14,82g d'eau. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur est refroidi à température ambiante.

On obtient avec une conversion de 98,9 % un latex du copolymère greffé, dont le diamètre moyen des particules est de 92 nm et l'extrait sec de 39,4 %. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2

Tg, l'une située à -38°C, l'autre à 105°C. Les films préparés par évaporation de cette dispersion possèdent un module élastique et une contrainte au seuil de déformation de respectivement 33 MPa et 1,0 MPa.

5

Exemple 7 : exemple comparatif

Dans cet exemple, on réalise la synthèse d'une dispersion de particules multiphasiques de polymère qui lorsqu'elle est introduite comme seule dispersion filmogène dans une composition pour vernis à ongles, conduit à un vernis qui filmifie mal à température ambiante et donne des films craquelés.

On réalise la synthèse de cette dispersion en deux étapes comme décrit à l'exemple 6. Les quantités de monomères mises en œuvre sont les suivantes : 787,41 g d'ABu et 9,2 g de BDA, puis 98,9g ABu et 5,48 g de MDA dans la première étape et 477,24 g de MAM dans la deuxième étape.

On obtient avec une conversion de 98,4 % un latex, dont le diamètre moyen de particule est de 79 nm. L'analyse thermique différentielle du polymère obtenu montre qu'il a 2 Tg, l'une située à -38°C, l'autre à 105°C.

Les propriétés mécaniques des films préparés par évaporation de cette dispersion n'ont pu être déterminées car les films sont trop craquelés.

20

Les dispersions aqueuses de polymère filmogène selon l'invention ont été examinées dans des compositions pour vernis incolores sans solvant afin de mettre en évidence leurs propriétés et l'intérêt qu'elles procurent pour revêtir les ongles.

25

On prépare des vernis ayant la composition indiquée dans le tableau 2 ci-après :

Tableau 2

Composition simplifiée pour vernis	
Ingrédients	g
Dispersion aqueuse selon l'invention (~38% de m.a.*)	70
RHEO [®] 2100 (30 % de m.a.)	0,38
Hydroxyde d'ammoniaque (4,4 % de m.a.)	0,62
Eau désionisée	4,7
TEGO Foamex [®] 7447	2,27

m.a. : matière active

RHEO[®] 2100 : polymère épaississant de la société COATEX

TEGO Foamex[®] 7447 : agent anti-mousse de la société TEGO
Chemie

Le pH de la solution est ajusté entre 8 et 9 à l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammoniaque à 4,4 % en matière active.

Exemples 8 à 12 : Compositions filmogènes aqueuses selon l'invention.

Des compositions filmogènes sans solvant destinées à revêtir les ongles ont été préparées à partir des dispersions aqueuses des exemples 1 à 5, en ajoutant à ces dispersions les différents additifs indiqués dans le tableau 2. Ces additifs peuvent être introduits seuls ou en mélange. Une partie de l'eau servant à diluer la composition peut être utilisée pour diluer le polymère épaississant à une teneur en matière active d'environ 7 à 10 % avant son introduction dans la dispersion. L'homogénéisation est obtenue par simple agitation de tous les constituants à la température ambiante pendant environ 30 minutes. On obtient des vernis aisément applicables sur l'ongle, présentant une teneur en matière sèche de l'ordre de 43 % et une teneur en polymère filmogène de l'ordre de 35%.

Ces 5 compositions pour vernis ont été appliquées à l'aide d'un applicateur usuel, par exemple de type BIRD®, sur une plaque de verre avec une épaisseur de film humide de 150 µm. Ces plaques de verre ont été séchées pendant 24 heures dans des conditions de température et d'humidité contrôlées à respectivement 23°C et 50 % d'humidité relative.

Les films secs obtenus ont fait l'objet de divers tests de contrôle en ce qui concerne leur transparence, leur brillance, leur résistance au frottement, leur collant superficiel et leur tenue à l'eau.

Ces compositions sans solvant ont également été appliquées sur des ongles, à l'aide d'un petit pinceau, pour évaluer leur temps de séchage à température ambiante. Le vernis aqueux « Zapping® », commercialisé par Lancôme, a été utilisé comme référence. Ce vernis contient des solvants tels que la méthyl pyrrolidone et un alcool. Le temps de séchage estimé correspond au temps nécessaire pour que le film soit sec au toucher. Ce temps de séchage est inférieur à 10 minutes dans tous les cas.

Tous les films sur verre et sur l'ongle présentent après séchage un aspect visuel homogène et transparent, avec notamment absence de grain et de craquelure.

La brillance est déterminée avec un brillancemètre (BRAIVE, Super 3 Gloss). On éclaire le film par une source lumineuse selon un angle d'incidence de 60° et on mesure le pourcentage de lumière réémise à 60° par le film. Plus la quantité de lumière réémise est importante, plus le film est brillant.

Pour estimer la résistance au frottement d'un film, on frotte sa surface 400 fois avec un tampon feutre de dimensions 1,5*1,5 cm², dans un usomètre de type Veslic, sous une charge de 500 g. Puis, on mesure la brillance de la zone frottée comme indiqué précédemment. Plus la brillance diminue par rapport à la brillance initiale, moins le film résiste au frottement. On peut considérer qu'un film résiste bien au frottement si sa brillance ne chute pas de plus de 20% après le test de frottement.

Pour déterminer la tenue à l'eau des films, on pose les plaques de verre sur un fond noir, puis on dépose 10 gouttes d'eau déionisée sur le film et

on note l'aspect du film au bout de 4 heures de contact avec l'eau. On laisse sécher le film et on note à nouveau l'aspect du film après séchage.

En contact avec l'eau :

- 5
- EX : Le film ne change pas d'aspect
- G : Le film gonfle
- B : Le film blanchit légèrement
- FB : Le film blanchit fortement

Après séchage :

- 10
- EX : Aucune marque sur le film
- EM : Légère empreinte résiduelle
- B : Léger blanchiment résiduel
- FB : Fort blanchiment résiduel

15 Les résultats des évaluations sont reportés dans le tableau 3 ci-après .

Tableau 3

Exemple	Dispersion de l'exemple	Brillance initiale (%)	Brillance après frottement (%)	Tenue à l'eau	
				Au contact de l'eau	Après séchage
8	1	83	74	B	EM
9	2	80	75	EX	EX
10	3	85	76	EX	EX
11	4	84	76	G	EM
12	5	84	75	B	EM

Les exemples 8 à 12 montrent que les films obtenus sont brillants et qu'ils résistent bien au frottement. Ils montrent également que leur tenue à

l'eau dépend de la nature des monomères introduits dans la deuxième étape. Plus les monomères sont hydrophiles plus le film évolue en contact avec l'eau pendant 4 heures. Après séchage, on constate que tous les films ont une très bonne résistance à ce test.

5

Exemple 13 : Comparatif

On réalise dans cet exemple une composition pour vernis incolore dans laquelle on incorpore, comme seul polymère filmogène, la dispersion synthétisée à l'exemple 6 comparatif. A l'aide d'un applicateur de type BIRD®,
10 on réalise sur une plaque de verre un film humide d'épaisseur 150 μm . On applique également ce vernis sur l'ongle. Les films obtenus sur verre et sur l'ongle présentent après séchage un aspect visuel homogène et transparent, avec notamment absence de grain et de craquelure.

Cependant, on obtient ici un vernis qui ne résiste pas à l'abrasion. En
15 effet, la brillance initiale mesurée sur le film est de 80 %, elle chute à 5 % après le test de frottement. Le film apparaît très mat.

Cet exemple ne fait donc pas partie de l'invention

Exemple 14 : Comparatif

20 On réalise dans cet exemple une composition pour vernis incolore dans laquelle on incorpore, comme seul polymère filmogène, la dispersion synthétisée à l'exemple 7. A l'aide d'un applicateur de type BIRD®, on réalise sur une plaque de verre un film humide d'épaisseur 150 μm . On applique également la composition sur l'ongle. Les films obtenus après séchage sont
25 transparents mais présentent un grand nombre de craquelures.

Cet exemple met en évidence le fait que toutes les compositions de latex comportant une phase interne de T_g inférieure à 20°C et au moins une phase externe de T_g supérieure à 40 °C ne permettent pas l'obtention de films corrects mais que seules les compositions telles que définies par l'invention le
30 permettent.

Cet exemple ne fait donc pas partie de l'invention.

REVENDEICATIONS :

1. Composition cosmétique comprenant une dispersion aqueuse de particules multiphasiques de polymère dans laquelle les particules de polymère
5 comprennent au moins deux phases distinctes :
 - une première phase interne formée par un polymère P1 à caractère mou ayant une température de transition vitreuse (Tg1) inférieure à 20°C , et
 - une deuxième phase externe formée par un polymère P2 à caractère
10 dur ayant une température de transition vitreuse (Tg2) supérieure à 40°C,la quantité de dispersion aqueuse dans la composition cosmétique étant comprise entre 10 et 95 % en poids.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère P1
15 a une Tg1 inférieure à 5°C et le polymère P2 une Tg2 supérieure à 60°C.
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le polymère P1 représente 70 à 90 % en poids des particules et le polymère P2 représente de 10 à 30 % en poids des particules.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le
20 polymère P1 a une hydrophobie supérieure à celle du polymère P2.
5. Composition selon l'une des revendication 1 à 4, caractérisée en ce que les polymères P1 et P2 contiennent :
 - de 90 à 100 % en poids de motifs obtenus par polymérisation
25 d'au moins un monomère choisi dans le groupe (I) constitué par les alkyl(C₁-C₁₆) esters de l'acide (méth)acrylique tels que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, les hydroxy-alkyles esters de l'acide (méthacrylique), les esters vinyliques des acides carboxyliques linéaires ou ramifiés tels que l'acétate de vinyle et le stéarate de
30 vinyle, le styrène, les alkylstyrènes tels que le méthyl-styrène, les haloalkylstyrènes tels que le chlorométhylstyrène, le (méth)acrylamide, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle, les acides

- (méth)acryliques et leurs dérivés tels que les anhydrides, les monomères comportant des fonctions acides ou basiques tels que l'acide itaconique, l'acide maléique, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques silanés tels que le méthacryloxypropyl triéthoxy ou triisopropoxysilane, les monomères contenant des groupes acétoacétoxy, tel que l'acétoacétoxyéthyl (méth)acrylate, et
- 5 - de 0 à 10 % en poids de motifs obtenus par polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe (II) constitué par les esters allyliques d'acides monocarboxyliques ou dicarboxyliques, tels que l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle et le maléate ou
- 10 phthalate de diallyle, les diènes conjugués tels que le butadiène et l'isoprène, les poly(méth)acrylates de polyol tels que le diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de triéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,3 ou 1,4 butylèneglycol, le diacrylate de 1,4
- 15 butanediol et le tétraacrylate de pentaérythritol, le triméthylolpropane triacrylate, les polyvinyl benzènes tels que le divinylbenzène ou le trivinylbenzène et les dérivés polyallyliques tels que le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle et le trimésate de triallyle,
- 20 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que :
- Pour le polymère P1, les monomères sont choisis parmi l'acrylate ou
- 25 méthacrylate de butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle ou d'éthyl-2 hexyle, le styrène
- Pour le polymère P2, les monomères sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le styrène, le chlorure de vinyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'hydroxyéthyl acrylate ou méthacrylate.
- 30 7. Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que le polymère le polymère P2 contient au moins 50% en poids de monomères hydrophobes.

8. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un vernis à ongles incolore ou coloré, dans une base pour vernis ou dans une base de soin pour ongles.
9. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit de maquillage.
10. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit de soin et /ou d'hygiène de la peau.
11. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 dans un produit capillaire pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien ou la mise en forme des cheveux.
12. Produit de maquillage selon la revendication 8 pour le revêtement des ongles.
13. Produit de maquillage selon la revendication 9 pour le revêtement des cils ou des sourcils.
14. Produit de maquillage selon la revendication 9 pour le revêtement des lèvres.
15. Film obtenu par application et séchage de la composition selon l'une des revendications 1 à 7.
16. Film selon la revendication 15 ayant un module élastique supérieur à 60 MPa et une contrainte au seuil de déformation supérieure à 2,5 MPa.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 juillet 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/51018 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

A61K 7/043, 7/027, 7/031, 7/48

(74) Mandataire : **SARRAF**, Tarek; Atofina. Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR00/03588

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international :

19 décembre 2000 (19.12.2000)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :

00/00463 14 janvier 2000 (14.01.2000) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **ATO-
FINA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BIVER**,
Claudine [FR/FR]; 34, rue Salvador Allende, F-92000
Nanterre (FR). **LEIBLER**, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue
de Lamballe, F-75016 Paris (FR). **DOMINGUES DOS
SANTOS**, Fabrice [FR/FR]; 16, rue de Chateaudun,
F-75009 Paris (FR). **DRUJON**, Xavier [FR/FR]; Chemin
de Rebenacq, F-64290 Bosdarros (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:

28 mars 2002

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING AQUEOUS POLYMERIC DISPERSIONS, FILM-FORMING IN THE
ABSENCE OF ORGANIC SOLVENT

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYMERES, FILMO-
GENES EN L'ABSENCE DE SOLVANT ORGANIQUE

(57) Abstract: The invention concerns cosmetic compositions containing at least an aqueous film-forming polymer dispersion at room temperature without co-solvent, or plasticizing agent. Said dispersions free of organic solvent dry fast and produce homogeneous, bright, non-sticky and abrasion-resistant films. Said dispersions consist of structured polymer particles having one or more domains with soft character ($T_g < 20^\circ\text{C}$) and one or more domains with hard character ($T_g > 40^\circ\text{C}$). The invention also concerns the uses of said dispersions in cosmetic compositions, such as nail varnish, mascara or lipsticks.

(57) Abrégé : L'invention décrit des compositions cosmétiques contenant au moins une dispersion aqueuse de polymère filmogène à température ambiante sans co-solvant, ni plastifiant. Ces dispersions sans solvant organique sèchent rapidement et donnent des films homogènes, brillants, non collants et résistants à l'abrasion. Ces dispersions sont constituées de particules de polymère structurées ayant un ou des domaines à caractère mou ($T_g < 20^\circ\text{C}$) et un ou des domaines à caractère dur ($T_g > 40^\circ\text{C}$). L'invention décrit aussi les applications de ces dispersions dans des compositions cosmétiques, tels que des vernis à ongles, des mascaras ou des rouges à lèvres.

WO 01/51018 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/043 A61K7/027 A61K7/031 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 29734 A (OREAL ; MONDET JEAN (FR)) 21 August 1997 (1997-08-21) claims 9,14 ---	1,8
Y	US 5 922 334 A (KRASNANSKY ROBERT ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) cited in the application claims 1,7,8 ---	1,8
A	US 5 882 635 A (MELLUL MYRIAM ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) claims 1,2 ---	1,8
A	WO 98 31329 A (OREAL ; MOUGIN NATHALIE (FR)) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application claims 1,2,4 --- -/--	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2001

Date of mailing of the international search report

24/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03588

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 601 808 A (MELLUL MYRIAM ET AL) 11 February 1997 (1997-02-11) cited in the application claims 1,4 ---	1,5,8
A	US 5 683 681 A (RAMIN ROLAND ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) claims 1,14 ---	1,5,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 209244 A (KAO CORP), 3 August 1999 (1999-08-03) abstract ---	1,8
A	US 4 158 053 A (GREENE JAMES A ET AL) 12 June 1979 (1979-06-12) cited in the application claims 1,10,11 ---	1,5,8
A	US 4 229 431 A (LEE JR HENRY L ET AL) 21 October 1980 (1980-10-21) claims 1,4 -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 00/03588

Continuation of Box I.2

Claims nos.: 1-4, 8-16

Claims 1-4, 8-16 of the present application concern a composition defined by the following parameters:

P1: Tg1; P2: Tg2

The use of said parameters is considered, in the present context, as resulting in a lack of clarity as defined by PCT Article 6. It is not possible to compare the parameters which the applicant has chosen to use with what is disclosed in prior art. The resulting lack of clarity is such that it is not possible to carry out any exhaustive and meaningful search. Consequently, the search was limited to the compositions mentioned in the description on pages 11-20.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, concerning inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the line of conduct adopted by the EPO acting in its capacity as International Preliminary Examination Authority is normally not to proceed with a preliminary examination of a subject matter in respect of which no search has been carried out. That attitude will remain unchanged, notwithstanding whether or not the claims have been modified, either after the search report has been received, or during any procedure under Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03588

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9729734	A	21-08-1997	FR 2744632 A1 14-08-1997
			AU 1557097 A 02-09-1997
			CA 2215512 A1 21-08-1997
			EP 0820267 A1 28-01-1998
			WO 9729734 A1 21-08-1997
			JP 3036849 B2 24-04-2000
			JP 11500455 T 12-01-1999
			US 6001338 A 14-12-1999
US 5922334	A	13-07-1999	NONE
US 5882635	A	16-03-1999	FR 2746003 A1 19-09-1997
			DE 69700089 D1 18-02-1999
			DE 69700089 T2 27-05-1999
			EP 0797977 A1 01-10-1997
			ES 2129274 T3 01-06-1999
			JP 10001415 A 06-01-1998
WO 9831329	A	23-07-1998	CA 2249478 A1 23-07-1998
			EP 0909157 A1 21-04-1999
			WO 9831329 A1 23-07-1998
			US 6126929 A 03-10-2000
US 5601808	A	11-02-1997	FR 2718350 A1 13-10-1995
			CA 2145601 A1 09-10-1995
			EP 0680742 A1 08-11-1995
			JP 2625399 B2 02-07-1997
			JP 7277928 A 24-10-1995
US 5683681	A	04-11-1997	FR 2718349 A1 13-10-1995
			DE 69519123 D1 23-11-2000
			DE 69519123 T2 01-03-2001
			EP 0679384 A1 02-11-1995
			ES 2153020 T3 16-02-2001
JP 11209244	A	03-08-1999	NONE
US 4158053	A	12-06-1979	AR 217665 A1 15-04-1980
			AU 512523 B2 16-10-1980
			AU 3269678 A 02-08-1979
			BE 861728 A1 12-06-1978
			BR 7800402 A 08-05-1979
			CA 1085303 A1 09-09-1980
			DE 2757773 A1 22-02-1979
			DK 559777 A 06-02-1979
			EG 13244 A 31-12-1980
			EP 0000819 A1 21-02-1979
			ES 465263 A1 16-09-1978
			FR 2399238 A1 02-03-1979
			GB 2002013 A , B 14-02-1979
			IT 1096350 B 26-08-1985
			JP 54028836 A 03-03-1979
			LU 78679 A1 17-04-1978
			NL 7800033 A 07-02-1979
			ZA 7707015 A 27-06-1979
US 4229431	A	21-10-1980	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/03588

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/043 A61K7/027 A61K7/031 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 97 29734 A (OREAL ; MONDET JEAN (FR)) 21 août 1997 (1997-08-21) revendications 9,14 ---	1,8
Y	US 5 922 334 A (KRASNANSKY ROBERT ET AL) 13 juillet 1999 (1999-07-13) cité dans la demande revendications 1,7,8 ---	1,8
A	US 5 882 635 A (MELLUL MYRIAM ET AL) 16 mars 1999 (1999-03-16) revendications 1,2 ---	1,8
A	WO 98 31329 A (OREAL ; MOUGIN NATHALIE (FR)) 23 juillet 1998 (1998-07-23) cité dans la demande revendications 1,2,4 ---	1,5
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 00/03588

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 601 808 A (MELLUL MYRIAM ET AL) 11 février 1997 (1997-02-11) cité dans la demande revendications 1,4 ---	1,5,8
A	US 5 683 681 A (RAMIN ROLAND ET AL) 4 novembre 1997 (1997-11-04) revendications 1,14 ---	1,5,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 novembre 1999 (1999-11-30) & JP 11 209244 A (KAO CORP), 3 août 1999 (1999-08-03) abrégé ---	1,8
A	US 4 158 053 A (GREENE JAMES A ET AL) 12 juin 1979 (1979-06-12) cité dans la demande revendications 1,10,11 ---	1,5,8
A	US 4 229 431 A (LEE JR HENRY L ET AL) 21 octobre 1980 (1980-10-21) revendications 1,4 -----	1,8

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Revendications nos.: 1-4,8-16

Les revendications 1-4 , 8-16 présentes ont trait à une composition au moyen des paramètres suivants:

P1: Tg1 ; P2: Tg2

L'utilisation de ces paramètres est considérée , dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT. Il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel q'une recherche significative complète est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée à les compositions mentionnés dans la description aux pages 11-20

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 00/03588

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9729734 A	21-08-1997	FR 2744632 A1 AU 1557097 A CA 2215512 A1 EP 0820267 A1 WO 9729734 A1 JP 3036849 B2 JP 11500455 T US 6001338 A	14-08-1997 02-09-1997 21-08-1997 28-01-1998 21-08-1997 24-04-2000 12-01-1999 14-12-1999
US 5922334 A	13-07-1999	AUCUN	
US 5882635 A	16-03-1999	FR 2746003 A1 DE 69700089 D1 DE 69700089 T2 EP 0797977 A1 ES 2129274 T3 JP 10001415 A	19-09-1997 18-02-1999 27-05-1999 01-10-1997 01-06-1999 06-01-1998
WO 9831329 A	23-07-1998	CA 2249478 A1 EP 0909157 A1 WO 9831329 A1 US 6126929 A	23-07-1998 21-04-1999 23-07-1998 03-10-2000
US 5601808 A	11-02-1997	FR 2718350 A1 CA 2145601 A1 EP 0680742 A1 JP 2625399 B2 JP 7277928 A	13-10-1995 09-10-1995 08-11-1995 02-07-1997 24-10-1995
US 5683681 A	04-11-1997	FR 2718349 A1 DE 69519123 D1 DE 69519123 T2 EP 0679384 A1 ES 2153020 T3	13-10-1995 23-11-2000 01-03-2001 02-11-1995 16-02-2001
JP 11209244 A	03-08-1999	AUCUN	
US 4158053 A	12-06-1979	AR 217665 A1 AU 512523 B2 AU 3269678 A BE 861728 A1 BR 7800402 A CA 1085303 A1 DE 2757773 A1 DK 559777 A EG 13244 A EP 0000819 A1 ES 465263 A1 FR 2399238 A1 GB 2002013 A , B IT 1096350 B JP 54028836 A LU 78679 A1 NL 7800033 A ZA 7707015 A	15-04-1980 16-10-1980 02-08-1979 12-06-1978 08-05-1979 09-09-1980 22-02-1979 06-02-1979 31-12-1980 21-02-1979 16-09-1978 02-03-1979 14-02-1979 26-08-1985 03-03-1979 17-04-1978 07-02-1979 27-06-1979
US 4229431 A	21-10-1980	AUCUN	